



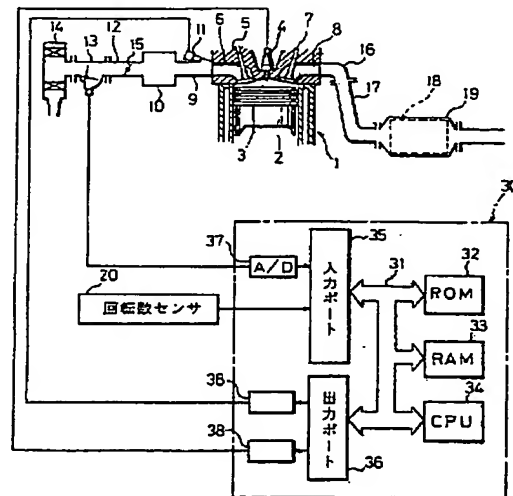
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 B01D 53/34, B01J 23/58 F01N 3/10	A1	(11) 国際公開番号 WO 93/12863 (43) 国際公開日 1993年7月8日 (08.07.1993)
(21) 国際出願番号 POT/JP92/01710 (22) 国際出願日 1992年12月25日 (25. 12. 92) (30) 優先権データ 特願平3/358125 1991年12月27日 (27. 12. 91) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) (JP/JP) 〒471 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi, (JP) (71) 出願人 (日本国についてのみ) 株式会社 豊田中央研究所 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO) (JP/JP) 〒480-11 愛知県豊田市長久手町大字長嶽字横道41番地の1 Aichi, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 加藤健治 (KATO, Kenji) (JP/JP) 〒411 静岡県駿東郡長泉町下土狩1500-11 Shizuoka, (JP) 井上恵太 (INOUE, Tokuta) (JP/JP) 〒411 静岡県三島市千枚原1-7 Shizuoka, (JP) 野平英隆 (NOHIRA, Hidetaka) (JP/JP) 〒411 静岡県三島市芙蓉台3-13-9 Shizuoka, (JP) 中西 清 (NAKANISHI, Kiyoshi) (JP/JP) 〒410-12 静岡県裾野市菅沢455-11 Shizuoka, (JP)	井口 哲 (IGUCHI, Satoshi) (JP/JP) 〒411 静岡県三島市徳倉629-11 Shizuoka, (JP) 木原哲郎 (KIHARA, Tetsuro) (JP/JP) 〒410-12 静岡県裾野市今里527 Shizuoka, (JP) 村木秀昭 (MURAKI, Hideaki) (JP/JP) 〒468 愛知県名古屋市中白区梅が丘3丁目2303 Aichi, (JP) (74) 代理人 弁理士 青木 朗, 外 (AOKI, Akira et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 跡光虎ノ門ビル 青木和特許法律事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), JP, US. 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title : EXHAUST EMISSION CONTROL DEVICE IN INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(54) 発明の名称 内燃機関の排気浄化装置

20 ... rpm sensor
 25 ... input port
 26 ... output port



(57) Abstract

In an exhaust gas path of an engine, there is disposed an NOx absorbent (18) for absorbing NOx when an air-fuel ratio of the flowing-in exhaust gas is lean and for releasing the absorbed NOx when an oxygen concentration in the flowing-in exhaust gas is lowered. The ratios of alkali metal, alkaline earth or rare earth elements which are carried by the NOx absorbent (18) positioned on the downstream side are made lower than those of the alkali metal, alkaline earth and rare earth elements which are carried by the NOx absorbent (18) positioned on the upstream side, and reducing power of the NOx absorbent (18) positioned on the downstream side is made stronger than that of the NOx absorbent (18) positioned on the upstream side.

(57) 要約

流入する排気ガスの空燃比がリーンであるときにNO_xを吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収したNO_xを放出するNO_x吸収剤(18)を機関排気通路内に配置する。下流側に位置するNO_x吸収剤(18)に担持されているアルカリ金属、アルカリ土類又は希土類の割合を上流側に位置するNO_x吸収剤(18)に担持されているアルカリ金属、アルカリ土類又は希土類の割合よりも低くして下流側に位置するNO_x吸収剤(18)の還元力を上流側に位置するNO_x吸収剤(18)の還元力よりも強くする。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア
AU オーストラリア
BB パルバードス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ブナン
BR ブラジル
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴ
CH スイス
CI ユー・ジボアール
CM カメルーン
CS チェコスロヴァキア
CZ チェコ共和国
DE ドイツ
DK デンマーク
FI フィンランド
ES スペイン

FR フランス
GA ガボン
GB イギリス
GN ギニア
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IE アイルランド
IT イタリア
JP 日本
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
KZ カザフスタン
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LU ルクセンブルグ
MC モナコ
MG マダガスカル
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア

MW マラウイ
NL オランダ
NO ノルウェー
NZ ニュージーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア連邦
SD スーダン
SE スウェーデン
SK スロバキア共和国
SN セネガル
SU ソビエト連邦
TD チャド
TG トーゴ
UA ウクライナ
US 米国
VN ヴェトナム

明 細 書

内燃機関の排気浄化装置

技術分野

本発明は内燃機関の排気浄化装置に関する。

背景技術

ディーゼル機関において NO_x を浄化するために機関排気通路を一对の排気枝通路に分岐し、これら排気枝通路の分岐部に切換弁を配置して切換弁の切換作用により排気ガスをいずれか一方の排気枝通路内に交互に導き、各排気枝通路内に夫々 NO_x を酸化吸収しうる触媒を配置したディーゼル機関が公知である（特開昭62-106826号公報参照）。このディーゼル機関では一方の排気枝通路内に導かれた排気ガス中の NO_x がその排気枝通路内に配置された触媒に酸化吸収せしめられる。この間、他方の排気枝通路への排気ガスの流入が停止せしめられると共にこの排気枝通路内には気体状の還元剤が供給され、この還元剤によってこの排気枝通路内に配置された触媒に蓄積されている NO_x が還元せしめられる。次いで暫くすると切換弁の切換作用によってそれまで排気ガスが導かれていた排気枝通路への排気ガスの導入が停止され、それまで排気ガスの導入が停止されていた排気枝通路への排気ガスの導入が再開される。

ところでこのような触媒において NO_x を良好に酸化吸収するためには触媒に担持されたアルカリ金属、アルカリ土類又は希土類の割合を一定量以上にする必要があるがこれらアルカリ金属、アルカリ土類又は希土類の割合が多くなると塩基性が強くなり、その結果触媒のもつ還元力が弱くなってしまう。従って触媒に吸収されている

NO_x を還元すべきときにNO_x を十分に還元することができず、斯くして多量のNO_x が還元せしめられることなく大気に放出されてしまうという問題を生じる。

発明の開示

本発明の目的は内燃機関から排出されたNO_x が大気に放出されるのを阻止するようにした内燃機関の排気浄化装置を提供することにある。

本発明によれば、流入する排気ガスの空燃比がリーンであるときにNO_x を吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収したNO_x を放出するNO_x 吸収剤を機関排気通路内に配置し、下流側に位置するNO_x 吸収剤に含まれているアルカリ金属、アルカリ土類又は希土類の割合を上流側に位置するNO_x 吸収剤に含まれているアルカリ金属、アルカリ土類又は希土類の割合よりも低くして下流側に位置するNO_x 吸収剤の還元力を上流側に位置するNO_x 吸収剤の還元力よりも強くし、NO_x 吸収剤に吸収されたNO_x をNO_x 吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度が低下せしめられたときにNO_x 吸収剤から放出するようにした内燃機関の排気浄化装置が提供される。

図面の簡単な説明

第1図は内燃機関の全体図、第2図はNO_x 吸収剤の第1実施例を示す拡大側面断面図、第3図はNO_x 吸収剤の第2実施例を示す拡大側面断面図、第4図は基本燃料噴射時間のマップを示す図、第5図は補正係数Kの変化を示す図、第6図は機関から排出される排気ガス中の未燃HC、COおよび酸素の濃度を概略的に示す線図、第7図はNO_x の吸放出作用を説明するための図、第8図はNO_x 放出制御のタイミングを示す図、第9図は割込みルーチンを示すフローチャート、

第10図は燃料噴射時間TAUを算出するためのフローチャート、第11図は内燃機関の別の実施例を示す全体図、第12図はNO_x放出処理を実行するためのフローチャートである。

発明を実施するための最良の形態

第1図は本発明をガソリン機関に適用した場合を示している。

第1図を参照すると、1は機関本体、2はピストン、3は燃焼室、4は点火栓、5は吸気弁、6は吸気ポート、7は排気弁、8は排気ポートを夫々示す。吸気ポート6は対応する枝管9を介してサージタンク10に連結され、各枝管9には夫々吸気ポート6内に向けて燃料を噴射する燃料噴射弁11が取付けられる。サージタンク10は吸気ダクト12およびエアフローメータ13を介してエアクリーナ14に連結され、吸気ダクト12内にはスロットル弁15が配置される。一方、排気ポート8は排気マニホールド16および排気管17を介してNO_x吸収剤18を内蔵したケーシング19に接続される。

電子制御ユニット30はデジタルコンピュータからなり、双方向性バス31によって相互に接続されたROM(リードオンリメモリ)32、RAM(ランダムアクセスメモリ)33、CPU(マイクロプロセッサ)34、入力ポート35および出力ポート36を具備する。エアフローメータ13は吸入空気量に比例した出力電圧を発生し、この出力電圧がAD変換器37を介して入力ポート35に入力される。また、入力ポート35には機関回転数を表わす出力パルスを発生する回転数センサ20が接続される。一方、出力ポート36は対応する駆動回路38を介して夫々点火栓4および燃料噴射弁11に接続される。

第1図に示す内燃機関では例えば次式に基づいて燃料噴射時間TAUが算出される。

$$TAU = TP \cdot K$$

ここでTPは基本燃料噴射時間を示しており、Kは補正係数を示している。基本燃料噴射時間TPは機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比を理論空燃比とするのに必要な燃料噴射時間を示している。この基本燃料噴射時間TPは予め実験により求められ、機関負荷 Q/N （吸入空気量 Q / 機関回転数 N ）および機関回転数 N の関数として第4図に示すようなマップの形で予めROM 32内に記憶されている。補正係数Kは機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比を制御するための係数であって $K = 1.0$ であれば機関シリンダ内に供給される混合気は理論空燃比となる。これに対して $K < 1.0$ になれば機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比は理論空燃比よりも大きくなり、即ちリーンとなり、 $K > 1.0$ になれば機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比は理論空燃比よりも小さくなる、即ちリッチとなる。

この補正係数Kは機関の運転状態に応じて制御され、第5図はこの補正係数Kの制御の一実施例を示している。第5図に示す実施例では暖機運転中は機関冷却水温が高くなるにつれて補正係数Kが徐々に低下せしめられ、暖機が完了すると補正係数Kは1.0よりも小さい一定値に、即ち機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比がリーンに維持される。次いで加速運転が行われれば補正係数Kは例えば1.0とされ、即ち機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比は理論空燃比とされ、全負荷運転が行われれば補正係数Kは1.0よりも大きくされる。即ち機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比はリッチにされる。第5図からわかるように第5図に示される実施例では暖機運転時、加速運転時および全負荷運転時を除けば機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比は一定のリーン空燃比に維持されており、従って大部分の機関運転領域においてリーン混合気が燃焼せしめられることになる。

第6図は燃焼室3から排出される排気ガス中の代表的な成分の濃度を概略的に示している。第6図からわかるように燃焼室3から排出される排気ガス中の未燃HC、COの濃度は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比がリッチになるほど増大し、燃焼室3から排出される排気ガス中の酸素 O_2 の濃度は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比がリーンになるほど増大する。

ケーシング19内に収容されている NO_x 吸収剤18は例えばアルミナを担体とし、この担体上に例えばカリウムK、ナトリウムNa、リチウムLi、セシウムCsのようなアルカリ金属、バリウムBa、マグネシウムMg、カルシウムCaのようなアルカリ土類、ランタンLa、セリウムCe、ネオジウムNd、イットリウムYのような希土類から選ばれた少なくとも一つと、白金Ptのような貴金属とが担持されている。機関吸気通路および NO_x 吸収剤18上流の排気通路内に供給された空気および燃料（炭化水素）の比を NO_x 吸収剤18への流入排気ガスの空燃比と称するとこの NO_x 吸収剤18は流入排気ガスの空燃比がリーンのときには NO_x を吸収し、流入排気ガス中の酸素濃度が低下すると吸収した NO_x を放出する NO_x の吸放出作用を行う。なお、 NO_x 吸収剤18上流の排気通路内に2次的な燃料（炭化水素）或いは空気が供給されない場合には流入排気ガスの空燃比は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比に一致し、従ってこの場合には NO_x 吸収剤18は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比がリーンのときには NO_x を吸収し、燃焼室3内に供給される混合気中の酸素濃度が低下すると吸収した NO_x を放出することになる。

上述の NO_x 吸収剤18を機関排気通路内に配置すればこの NO_x 吸収剤18は実際に NO_x の吸放出作用を行うがこの吸放出作用の詳細なメカニズムについては明らかでない部分もある。しかしながらこの吸放出作用は第7図に示すようなメカニズムで行われているものと考

えられる。次にこのメカニズムについて担体上に白金PtおよびバリウムBaを担持させた場合を例にとって説明するが他の貴金属、アルカリ金属、アルカリ土類、希土類を用いても同様なメカニズムとなる。

即ち、流入排気ガスがかなりリーンになると流入排気ガス中の酸素濃度が大巾に増大し、第7図(A)に示されるようにこれら酸素 O_2 が O_2^- 又は O^{2-} の形で白金Ptの表面に付着する。一方、流入排気ガス中のNOは白金Ptの表面上で O_2^- 又は O^{2-} と反応し、 NO_2 となる($2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$)。次いで生成された NO_2 の一部は白金Pt上で酸化されつつ吸収剤内に吸収されて酸化バリウムBaO と結合しながら第7図(A)に示されるように硝酸イオン NO_3^- の形で吸収剤内に拡散する。このようにして NO_x が NO_x 吸収剤18内に吸収される。

流入排気ガス中の酸素濃度が高い限り白金Ptの表面で NO_2 が生成され、吸収剤の NO_x 吸収能力が飽和しない限り NO_2 が吸収剤内に吸収されて硝酸イオン NO_3^- が生成される。これに対して流入排気ガス内の酸素濃度が低下して NO_2 の生成量が低下すると反応が逆方向($NO_3^- \rightarrow NO_2$)に進み、斯くして吸収剤内の硝酸イオン NO_3^- が NO_2 の形で吸収剤から放出される。即ち、流入排気ガス中の酸素濃度が低下すると NO_x 吸収剤18から NO_x が放出されることになる。第6図に示されるように流入排気ガスのリーンの度合いが低くなれば流入排気ガス中の酸素濃度が低下し、従って流入排気ガスのリーンの度合いを低くすればたとえ流入排気ガスの空燃比がリーンであっても NO_x 吸収剤18から NO_x が放出されることになる。

一方、このとき燃焼室3内に供給される混合気がリッチにされて流入排気ガスの空燃比がリッチになると第6図に示されるように機関からは多量の未燃HC、COが排出され、これら未燃HC、COは白金Pt上の酸素 O_2^- 又は O^{2-} と反応して酸化せしめられる。また、流入排

気ガスの空燃比がリッチになると流入排気ガス中の酸素濃度が極度に低下するために吸収剤から NO_2 が放出され、この NO_2 は第7図(B)に示されるように白金Pt上において未燃HC、COと反応して還元せしめられる。このようにして白金Ptの表面上に NO_2 が存在しなくなると吸収剤から次から次へと NO_2 が放出される。従って流入排気ガスの空燃比をリッチにすると短時間のうちに NO_x 吸収剤18から NO_x が放出されることになる。

即ち、流入排気ガスの空燃比をリッチにするとまず初めに未燃HC、COが白金Pt上の O_2^- 又は O^{2-} とただちに反応して酸化せしめられ、次いで白金Pt上の O_2^- 又は O^{2-} が消費されてもまだ未燃HC、COが残っていればこの未燃HC、COによって吸収剤から放出された NO_x および機関から排出された NO_x が還元せしめられる。従って流入排気ガスの空燃比をリッチにすれば短時間のうちに NO_x 吸収剤18に吸収されている NO_x が放出され、しかもこの放出された NO_x が還元されることになる。また、 NO_x 吸収剤18は還元触媒の機能をも有しているので流入排気ガスの空燃比を理論空燃比にしても NO_x 吸収剤18から放出された NO_x が還元せしめられる。しかしながら流入排気ガスの空燃比を理論空燃比にした場合には NO_x 吸収剤18から NO_x が徐々にしか放出されないために NO_x 吸収剤18に吸収されている全 NO_x を放出させるには若干長い時間を要する。

上述したように NO_x 吸収剤18は流入排気ガスの空燃比がリーンのときは NO_x を吸収し、流入排気ガスの空燃比が理論空燃比或いはリッチになると NO_x を放出すると共に放出された NO_x を還元する機能を有している。しかしながら NO_x の吸収能力および放出された NO_x を還元する能力は NO_x 吸収剤18に担持されているアルカリ金属、アルカリ土類又は希土類の割合に応じて変化する。

即ち、前述したように NO_x 吸収剤18の担体には例えばカリウム、

ナトリウム、リチウム、セシウムからなるアルカリ金属、バリウム、カルシウムからなるアルカリ土類、ランタン、イットリウムからなる希土類から選ばれた少なくとも一つと、白金とが担持されている。そして、 NO_x は前述したようにこれらアルカリ金属、アルカリ土類又は希土類の酸化物と結合しつつ吸収剤内に拡散することによって吸収剤内に吸収される。従って NO_x を吸収剤内に良好に吸収するためにはこれらアルカリ金属、アルカリ土類および希土類から選ばれた少なくとも一つが一定割合以上担体上に担持されていることが必要となる。この点について担体をアルミナからなるモノリス型担体を用いたときには上述のアルカリ金属、アルカリ土類および希土類から選ばれた少なくとも一つがモノリス型担体の体積1リットル当たり0.03 mol以上担持されていれば NO_x を良好に吸収しうることが知られており、更に良好な NO_x の吸収作用を確保するためには、上述のアルカリ金属、アルカリ土類および希土類から選ばれた少なくとも一つがモノリス型担体の体積1リットル当たり0.1から0.3 mol担持されていることが好ましい。

しかしながらこれらアルカリ金属、アルカリ土類又は希土類の割合を大きくすると塩基性が強くなるために NO_x 吸収剤18から放出された NO_x を還元する際の NO_x の還元力が弱くなってしまう。従って上述のように NO_x の良好な吸収を確保すべく上述のアルカリ金属、アルカリ土類および希土類から選ばれた少なくとも一つの割合をモノリス型担体1リットル当たり0.03 mol以上にすると NO_x 放出時に放出された NO_x を良好に還元できなくなる。

この場合、上述のアルカリ金属、アルカリ土類および希土類から選ばれた少なくとも一つの割合を小さくしてモノリス型担体の体積1リットル当たり0.01 mol以下にすれば NO_x の吸収能力は低下するが NO_x 吸収剤18は還元力が大巾に強められる。また、これらアルカリ

金属、アルカリ土類および希土類を全く含まないようにしてもNO_x吸収剤18の還元力が強められる。そこで本発明による実施例では第2図に示されるようにNO_x吸収剤18を一個のモノリス型担体から形成し、このモノリス型担体を上流側から下流側に向け複数の領域a, b, c, dに分割し、領域aから領域dに向けてアルカリ金属、アルカリ土類および希土類から選ばれた少なくとも一つの割合を小さくするようにしている。即ち、アルカリ金属、アルカリ土類および希土類から選ばれた少なくとも一つの割合が領域aではモノリス型担体の体積1リットル当たり0.1~0.3 molとされ、領域dではモノリス型担体の体積1リットル当たり0.01 mol以下とされ、領域b, cではこれらの中間の割合とされる。また、第3図に示される実施例ではNO_x吸収剤18が互いに間隔を隔てた一对のモノリス型担体A, Bを具備し、アルカリ金属、アルカリ土類および希土類から選ばれた少なくとも一つの割合が上流側のモノリス型担体Aではモノリス型担体の体積1リットル当たり0.03 mol以上とされ、下流側のモノリス型担体Bではモノリス型担体の体積1リットル当たり0.01 mol以下とされる。

NO_x吸収剤18を第2図および第3図に示すように形成すると上流側に位置するNO_x吸収剤18はNO_x吸収能力が高く、下流側に位置するNO_x吸収剤18は還元力が強くなる。従って第2図および第3図に示される実施例ではリーン混合気が燃焼せしめられているときには主に上流側に位置するNO_x吸収剤18によりNO_xが吸収される。次いでNO_x吸収剤18からNO_xを放出すべくNO_x吸収剤18に流入する排気ガスの空燃比が理論空燃比又はリッチにされると主にNO_xが上流側に位置するNO_x吸収剤18から放出され、放出されたNO_xが主に下流側に位置するNO_x吸収剤18によって還元せしめられる。斯くしてNO_x吸収剤18からNO_xが放出されたときにNO_xが大気に放出されるのを

阻止することができることになる。

ところで前述したように流入排気ガスの空燃比のリーンの度合を低くすればたとえ流入排気ガスの空燃比がリーンであってもNO_x 吸収剤18からNO_x が放出される。従ってNO_x 吸収剤18からNO_x を放出させるには流入排気ガス中の酸素濃度を低下させればよいことになる。ただし、NO_x 吸収剤18からNO_x が放出されても流入排気ガスの空燃比がリーンであるとNO_x 吸収剤18においてNO_x が還元されず、従ってこの場合にはNO_x 吸収剤18の下流にNO_x を還元しうる触媒を設けるか、或いはNO_x 吸収剤18の下流に還元剤を供給する必要がある。むろんこのようにNO_x 吸収剤18の下流においてNO_x を還元することは可能であるがそれよりもむしろNO_x 吸収剤18においてNO_x を還元する方が好ましい。従って本発明による実施例ではNO_x 吸収剤18からNO_x を放出すべきときには流入排気ガスの空燃比が理論空燃比或いはリッチにされ、それによってNO_x 吸収剤18から放出されたNO_x をNO_x 吸収剤18において還元するようにしている。

ところで本発明による実施例では上述したように全負荷運転時には燃焼室3内に供給される混合気がリッチとされ、また加速運転時には混合気が理論空燃比とされるので全負荷運転時および加速運転時にNO_x 吸収剤18からNO_x が放出されることになる。しかしながらこのような全負荷運転或いは加速運転が行われる頻度が少なければ全負荷運転時および加速運転時にのみNO_x 吸収剤18からNO_x が放出されたとしてもリーン混合気が燃焼せしめられている間にNO_x 吸収剤18によるNO_x の吸収能力が飽和してしまい、斯くしてNO_x 吸収剤18によりNO_x を吸収できなくなってしまう。従って本発明による実施例ではリーン混合気が継続して燃焼せしめられているときには第8図(A)に示されるように流入排気ガスの空燃比を周期的にリッチにするか、或いは第8図(B)に示されるように流入排気ガスの

空燃比が周期的に理論空燃比にされる。

ところで NO_x 吸収剤18からの NO_x の放出作用は一定量の NO_x が NO_x 吸収剤18に吸収されたとき、例えば NO_x 吸収剤18の吸収能力の50% NO_x を吸収したときに行われる。 NO_x 吸収剤18に吸収される NO_x の量は機関から排出される排気ガスの量と排気ガス中の NO_x 濃度に比例しており、この場合排気ガス量は吸入空気量に比例し、排気ガス中の NO_x 濃度は機関負荷に比例するので NO_x 吸収剤18に吸収される NO_x 量は正確には吸入空気量と機関負荷に比例することになる。従って NO_x 吸収剤18に吸収されている NO_x の量は吸入空気量と機関負荷の積の累積値から推定することができるが本発明による実施例では単純化して機関回転数の累積値から NO_x 吸収剤18に吸収されている NO_x 量を推定するようにしている。

次に第9図および第10図を参照して本発明による NO_x 吸収剤18の吸放出制御の一実施例について説明する。

第9図は一定時間毎に実行される割込みルーチンを示している。

第9図を参照するとまず初めにステップ 100において基本燃料噴射時間TPに対する補正係数Kが1.0よりも小さいか否か、即ちリーン混合気が燃焼せしめられているか否かが判別される。K < 1.0のとき、即ちリーン混合気が燃焼せしめられているときにはステップ 101に進んで現在の機関回転数NEに ΣNE を加算した結果が ΣNE とされる。従ってこの ΣNE は機関回転数NEの累積値を示している。次いでステップ 102では累積回転数 ΣNE が一定値SNEよりも大きいか否かが判別される。この一定値SNEは NO_x 吸収剤18にその NO_x 吸収能力の例えば50%の NO_x 量が吸収されていると推定される累積回転数を示している。 $\Sigma \text{NE} \leq \text{SNE}$ のときには処理サイクル完了し、 $\Sigma \text{NE} > \text{SNE}$ のとき、即ち NO_x 吸収剤18にその NO_x 吸収能力の50%の NO_x 量が吸収されていると推定されたときにはステップ 103に進んで NO_x

放出フラグがセットされる。NOx 放出フラグがセットされると後述するように機関シリンダ内に供給される混合気がリッチにせしめられる。

次いでステップ 104ではカウント値Cが1だけインクリメントされる。次いでステップ 105ではカウント値Cが一定値C₀よりも大きくなったか否か、即ち例えば5秒間経過したか否かが判別される。C ≤ C₀のときには処理ルーチンを完了し、C > C₀になるとステップ 106に進んでNOx 放出フラグがリセットされる。NOx 放出フラグがリセットされると後述するように機関シリンダ内に供給される混合気がリッチからリーンに切換えられ、斯くして機関シリンダ内に供給される混合気は5秒間リッチにされることになる。次いでステップ 107において累積回転数ΣNEおよびカウント値Cが零とされる。

一方、ステップ 100においてK ≥ 1.0と判断されたとき、即ち機関シリンダ内に供給されている混合気の空燃比が理論空燃比又はリッチのときにはステップ 108に進んでK ≥ 1.0の状態が一定時間、例えば10秒間継続したか否かが判別される。K ≥ 1.0の状態が一定時間継続しなかったときには処理サイクルを完了し、K ≥ 1.0の状態が一定時間継続したときにはステップ 109に進んで累積回転数ΣNEが零とされる。即ち、機関シリンダ内に供給される混合気が理論空燃比又はリッチとされている時間が10秒程度継続すればNOx 吸収剤18に吸収されている大部分のNOx は放出したものと考えられ、従ってこの場合にはステップ 109において累積回転数ΣNEが零とされる。

第10図は燃料噴射時間TAU の算出ルーチンを示しており、このルーチンは繰返し実行される。

第10図を参照するとまず初めにステップ 200において第4図に示すマップから基本燃料噴射時間TPが算出される。次いでステップ 201

ではリーン混合気の燃焼を行うべき運転状態であるか否かが判別される。リーン混合気の燃焼を行うべき運転状態でないとき、即ち暖機運転時、又は加速運転時又は全負荷運転時のときにはステップ 202 に進んで補正係数 K が算出される。機関暖機運転時にはこの補正係数 K は機関冷却水温の関数であり、 $K \geq 1.0$ の範囲で機関冷却水温が高くなるほど小さくなる。また、加速運転時には補正係数 K は 1.0 とされ、全負荷運転時には補正係数 K は 1.0 よりも大きな値とされる。次いでステップ 203 では補正係数 K が K_t とされ、次いでステップ 204 において燃料噴射時間 τ ($= T_P \cdot K_t$) が算出される。このときには機関シリンダ内に供給される混合気が理論空燃比又はリッチとされる。

一方、ステップ 201 においてリーン混合気の燃焼を行うべき運転状態であると判別されたときにはステップ 205 に進んで NO_x 放出フラグがセットされているか否かが判別される。 NO_x 放出フラグがセットされていないときにはステップ 206 に進んで補正係数 K が例えば 0.6 とされ、次いでステップ 207 において補正係数 K が K_t とされた後にステップ 204 に進む。従ってこのときには機関シリンダ内にリーン混合気が供給される。一方、ステップ 205 において NO_x 放出フラグがセットされたと判断されたときにはステップ 208 に進んで予め定められた値 KK が K_t とされ、次いでステップ 204 に進む。この値 KK は機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比が 12.0 から 13.5 程度となる 1.1 から 1.2 程度の値である。従ってこのときには機関シリンダ内にリッチ混合気が供給され、それによって NO_x 吸収剤 18 に吸収されている NO_x が放出されることになる。なお、 NO_x 放出時に混合気を理論空燃比にする場合には KK の値は 1.0 とされる。

第11図は本発明をディーゼル機関に適用した場合を示している。なお、第11図において第1図と同様な構成要素は同一の符号で示す。

ディーゼル機関では通常あらゆる運転状態において空気過剰率が1.0以上、即ち燃焼室3内の混合気の平均空燃比がリーンの状態で燃焼せしめられる。従ってこのとき排出されるNOxはNOx吸収剤18に吸収される。一方、NOx吸収剤18からNOxを放出すべきときには、NOx吸収剤18への流入排気ガスの空燃比がリッチにされる。この場合、第11図に示される実施例では燃焼室3内の混合気の平均空燃比はリーンにしておいてNOx吸収剤18上流の機関排気通路内に炭化水素を供給することによりNOx吸収剤18への流入排気ガスの空燃比がリッチにされる。

第11図を参照するとこの実施例ではアクセルペダル21の踏み込み量に比例した出力電圧を発生する負荷センサ22が設けられ、この負荷センサ22の出力電圧はAD変換器39を介して入力ポート35に入力される。また、この実施例では排気管17内に還元剤供給弁23が配置され、この還元剤供給弁23は供給ポンプ24を介して還元剤タンク25に連結される。電子制御ユニット30の出力ポート36は夫々駆動回路38を介して還元剤供給弁23および供給ポンプ24に接続される。還元剤タンク25内にはガソリン、イソオクタン、ヘキサン、ヘプタン、軽油、灯油のような炭化水素、或いは液体の状態で保存しうるブタン、プロパンのような炭化水素が充填されている。

この実施例では通常燃焼室3内の混合気は空気過剰のもとで、即ち平均空燃比がリーンの状態で燃焼せしめられており、このとき機関から排出されたNOxはNOx吸収剤18に吸収される。NOx吸収剤18からNOxを放出すべきときには供給ポンプ24が駆動されると共に還元剤供給弁23が開弁せしめられ、それによって還元剤タンク25内に充填されている炭化水素が還元剤供給弁23から排気管17に一定時間、例えば5秒間から20秒間程度供給される。このときの炭化水素の供給量はNOx吸収剤18に流入する流入排気ガスの空燃比がリッチとな

るように定められており、従ってこのときにNO_x 吸収剤18からNO_x が放出されることになる。

第12図はこのNO_x 放出処理を実行するためのルーチンを示しており、このルーチンは一定時間毎の割込みによって実行される。

第12図を参照するとまず初めにステップ 300において現在の機関回転数ENに ΣNE を加算した結果が ΣNE とされる。従ってこの ΣNE は機関回転数NEの累積値を示している。次いでステップ 301では累積回転数 ΣNE が一定値SNE よりも大きいかが判別される。この一定値SNE はNO_x 吸収剤18にそのNO_x 吸収能力の例えば50%のNO_x 量が吸収されていると推定される累積回転数を示している。 $\Sigma NE \leq SNE$ のときには処理サイクルを完了し、 $\Sigma NE > SNE$ のとき、即ちNO_x 吸収剤18にそのNO_x 吸収能力の50%のNO_x 量が吸収されていると推定されたときにはステップ 302に進む。ステップ 302では供給ポンプ24が一定時間、例えば5秒間から20秒間程度駆動される。次いでステップ 303では還元剤供給弁23が一定時間、例えば5秒間から20秒間程度開弁せしめられ、次いでステップ 304において累積回転数 ΣNE が零とされる。

以上述べたように本発明によればNO_x 吸収剤にNO_x を吸収すべきときにはNO_x を良好に吸収できると共にNO_x 吸収剤に吸収されたNO_x を放出すべきときには放出したNO_x を良好に還元せしめることができる。

請 求 の 範 囲

1. 流入する排気ガスの空燃比がリーンであるときにNOxを吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収したNOxを放出するNOx吸収剤を機関排気通路内に配置し、下流側に位置するNOx吸収剤に含まれているアルカリ金属、アルカリ土類又は希土類の割合を上流側に位置するNOx吸収剤に含まれているアルカリ金属、アルカリ土類又は希土類の割合よりも低くして下流側に位置するNOx吸収剤の還元力を上流側に位置するNOx吸収剤の還元力よりも強くし、NOx吸収剤に吸収されたNOxをNOx吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度が低下せしめられたときにNOx吸収剤から放出するようにした内燃機関の排気浄化装置。

2. 上記アルカリ金属がカリウム、ナトリウム、リチウムおよびセシウムからなる請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

3. 上記アルカリ土類がバリウム、マグネシウムおよびカルシウムからなる請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

4. 上記希土類がランタン、セリウム、ネオジウムおよびイットリウムからなる請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

5. 上記NOx吸収剤が白金を含んでいる請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

6. 上記NOx吸収剤は上記アルカリ金属、アルカリ土類又は希土類を担体上において担持しており、上流側に位置するNOx吸収剤に含まれているアルカリ金属、アルカリ土類又は希土類が担体の体積1リットル当り0.03 mol以上であり、下流側に位置するNOx吸収剤に含まれているアルカリ金属、アルカリ土類又は希土類が担体の体積1リットル当り0.01 mol以下である請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

7. 上流側に位置するNO_x 吸収剤に含まれているアルカリ金属、アルカリ土類又は希土類が担体の体積1リットル当り0.1 mol から0.3 mol である請求項6に記載の内燃機関の排気浄化装置。

8. 上記NO_x 吸収剤の担体が一つのモノリス型担体からなる請求項6に記載の内燃機関の排気浄化装置。

9. 最も上流側に位置するNO_x 吸収剤部分に含まれているアルカリ金属、アルカリ土類又は希土類が担体の体積1リットル当り0.03 mol 以上であり、最も下流側に位置するNO_x 吸収剤部分に含まれているアルカリ金属、アルカリ土類又は希土類が担体の体積1リットル当り0.01 mol以下であり、最も上流側に位置するNO_x 吸収剤部分から最も下流側に位置するNO_x 吸収剤部分に向けてNO_x 吸収剤に含まれているアルカリ金属、アルカリ土類又は希土類の割合が徐々に減少せしめられる請求項8に記載の内燃機関の排気浄化装置。

10. 上記NO_x 吸収剤の担体が上流側に位置するモノリス型担体と下流側に位置するモノリス型担体との二つのモノリス型担体からなる請求項6に記載の内燃機関の排気浄化装置。

11. 上記NO_x 吸収剤の担体が一つのケーシング内に収容されている請求項6に記載の内燃機関の排気浄化装置。

12. 機関運転中常時排気ガスがNO_x 吸収剤内を流通する請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

13. NO_x 吸収剤に流入する排気ガスをリッチにすることによってNO_x 吸収剤に吸収されているNO_x をNO_x 吸収剤から放出させるようにした請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

14. NO_x 吸収剤に流入する排気ガスをほぼ理論空燃比にすることによってNO_x 吸収剤に吸収されているNO_x をNO_x 吸収剤から放出させるようにした請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

15. 機関燃焼室内に形成される混合気の空燃比を制御する空燃比

制御手段を具備し、該空燃比制御手段により機関燃焼室内に形成される混合気の空燃比を制御することによってNOx 吸収剤へのNOx の吸収およびNOx 吸収剤からのNOx の放出を制御するようにした請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

16. 上記空燃比制御手段はNOx 吸収剤にNOx を吸収させるべきときには燃焼室内に形成される混合気の空燃比をリーンにし、NOx 吸収剤からNOx を放出させるべきときには燃焼室内に形成される混合気の空燃比を理論空燃比又はリッチにする請求項15に記載の内燃機関の排気浄化装置。

17. 内燃機関がガソリン機関からなり、上記空燃比制御手段は機関に供給される燃料量を制御してNOx 吸収剤へのNOx の吸収およびNOx 吸収剤からのNOx の放出を制御する請求項16に記載の内燃機関の排気浄化装置。

18. 機関燃焼室から排出されてNOx 吸収剤に流入する排気ガスの空燃比を機関排気通路内で制御する空燃比制御手段を具備し、該空燃比制御手段によりNOx 吸収剤に流入する排気ガスの空燃比を制御することによってNOx 吸収剤へのNOx の吸収およびNOx 吸収剤からのNOx の放出を制御するようにした請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

19. 上記空燃比制御手段はNOx 吸収剤にNOx を吸収させるべきときにはNOx 吸収剤に流入する排気ガスの空燃比をリーンにし、NOx 吸収剤からNOx を放出させるべきときにはNOx 吸収剤に流入する排気ガスの空燃比を理論空燃比又はリッチにする請求項18に記載の内燃機関の排気浄化装置。

20. 上記空燃比制御手段はNOx 吸収剤からNOx を放出させるべきときに機関排気通路内に還元剤を供給する請求項19に記載の内燃機関の排気浄化装置。

21. 上記還元剤が炭化水素からなる請求項20に記載の内燃機関の排気浄化装置。

22. 上記炭化水素がガソリン、イソオクタン、ヘキサン、ヘプタン、ブタン、プロパン、軽油、灯油から選ばれた少なくとも一つからなる請求項21に記載の内燃機関の排気浄化装置。

23. NO_x 吸収剤に流入する排気ガスの空燃比がリーンにされてNO_x 吸収剤にNO_x が吸収せしめられている期間が予め定められた第1の設定期間を越えたときにNO_x 吸収剤からNO_x を放出すべく予め定められた第2の設定期間だけNO_x 吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度を低下せしめるNO_x 放出制御手段を具備した請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

24. 上記NO_x 放出制御手段はNO_x 吸収剤からNO_x を放出すべきときにNO_x 吸収剤に流入する排気ガスの空燃比を理論空燃比又はリッチにする請求項23に記載の内燃機関の排気浄化装置。

25. 上記NO_x 放出制御手段がNO_x 吸収剤に吸収されたNO_x 量を推定するNO_x 量推定手段を具備し、該NO_x 放出制御手段は該NO_x 量推定手段により推定されたNO_x 量が予め定められた設定量を越えたときに上記第1の設定期間が経過したと判断する請求項23に記載の内燃機関の排気浄化装置。

26. 上記NO_x 量推定手段は機関回転数の累積値が予め定められた設定値を越えたときにNO_x 吸収剤に吸収されたNO_x 量が上記設定量を越えたと判断する請求項25に記載の内燃機関の排気浄化装置。

27. 上記NO_x 量推定手段は機関燃焼室内に形成される混合気の実燃比が一定時間以上理論空燃比又はリッチに維持されたときにはNO_x 吸収剤に吸収されているほぼ全部のNO_x が放出されたと判断する請求項25に記載の内燃機関の排気浄化装置。

28. 上記第2の設定期間がほぼ20秒以下である請求項23に記載の

内燃機関の排気浄化装置。

Fig.1

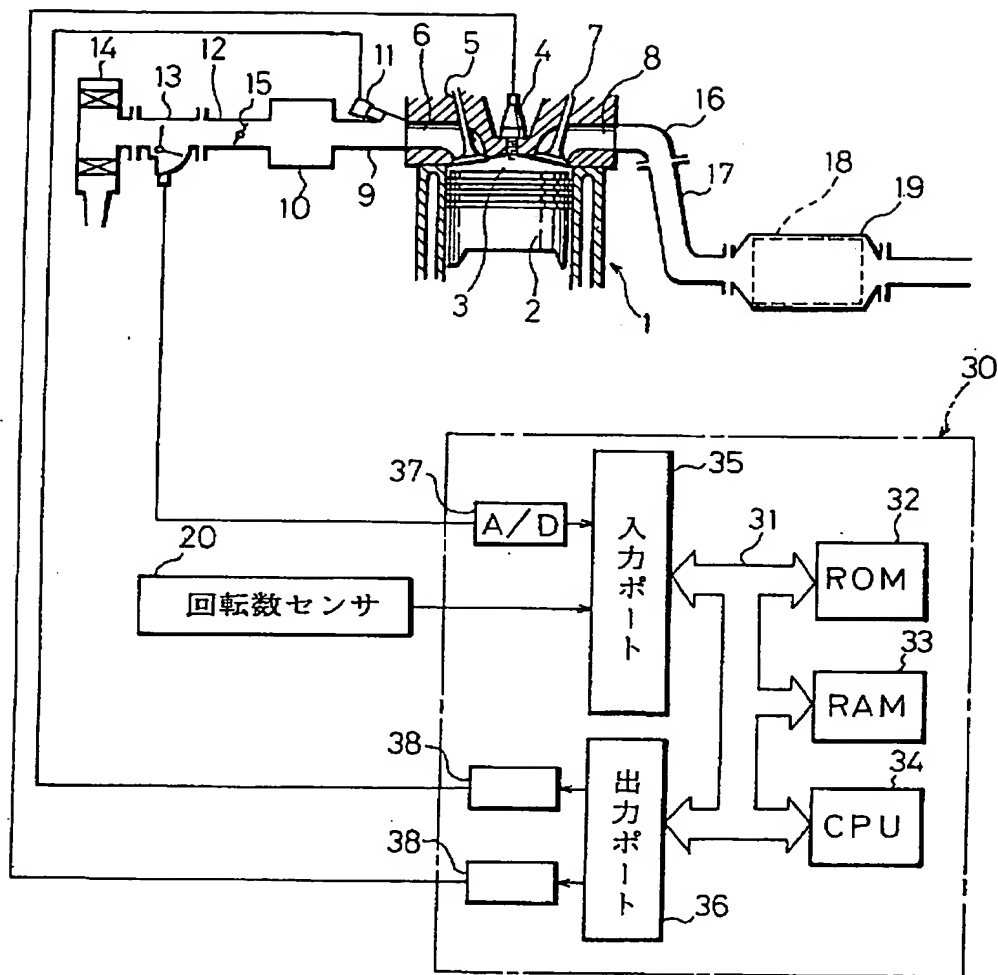


Fig.2

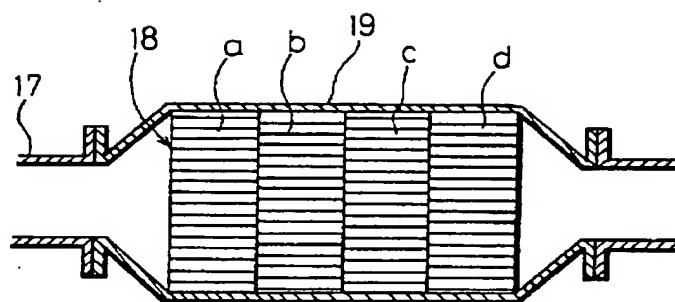


Fig.3

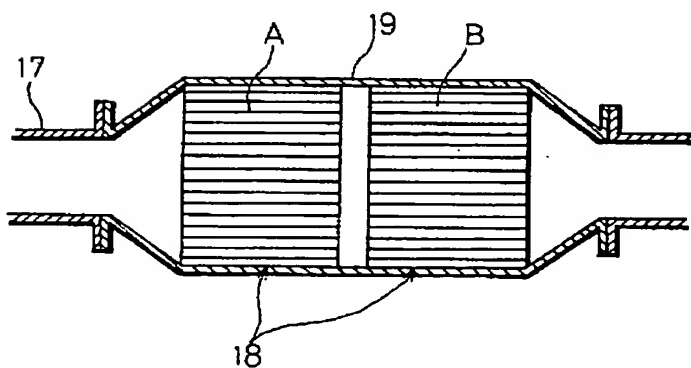


Fig.4

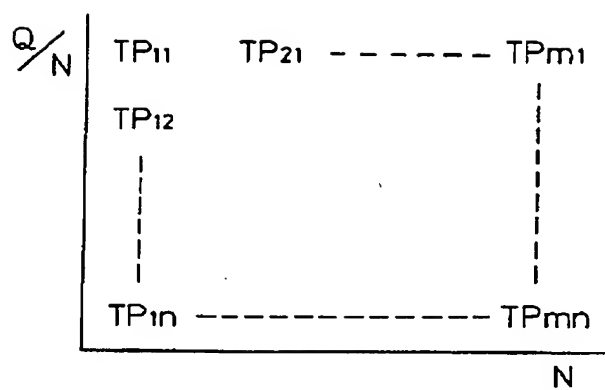


Fig.5

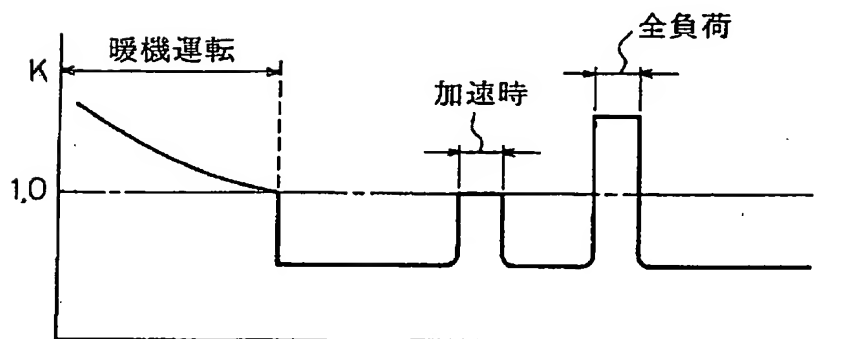


Fig.6

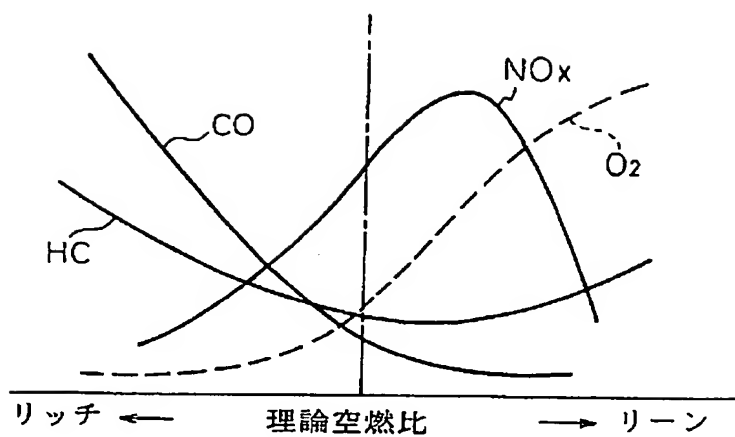


Fig.7(A)

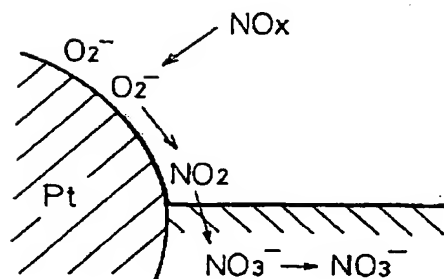


Fig.7(B)

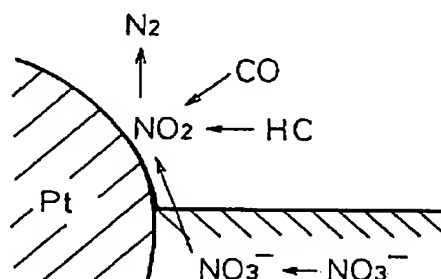


Fig.8(A)

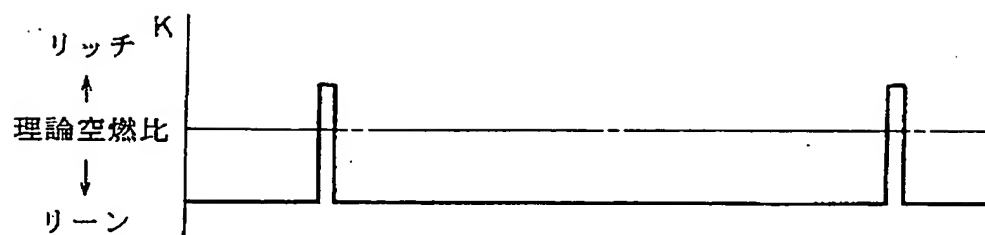


Fig.8(B)

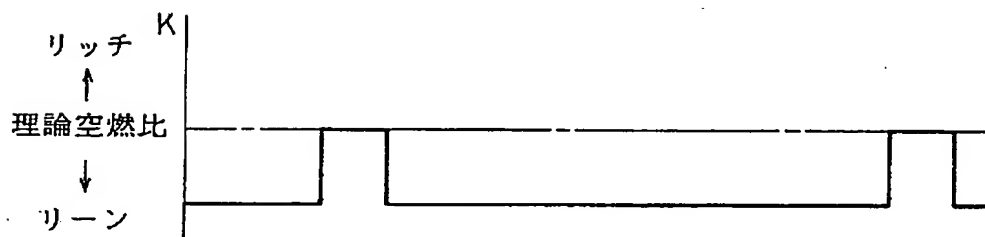


Fig.9

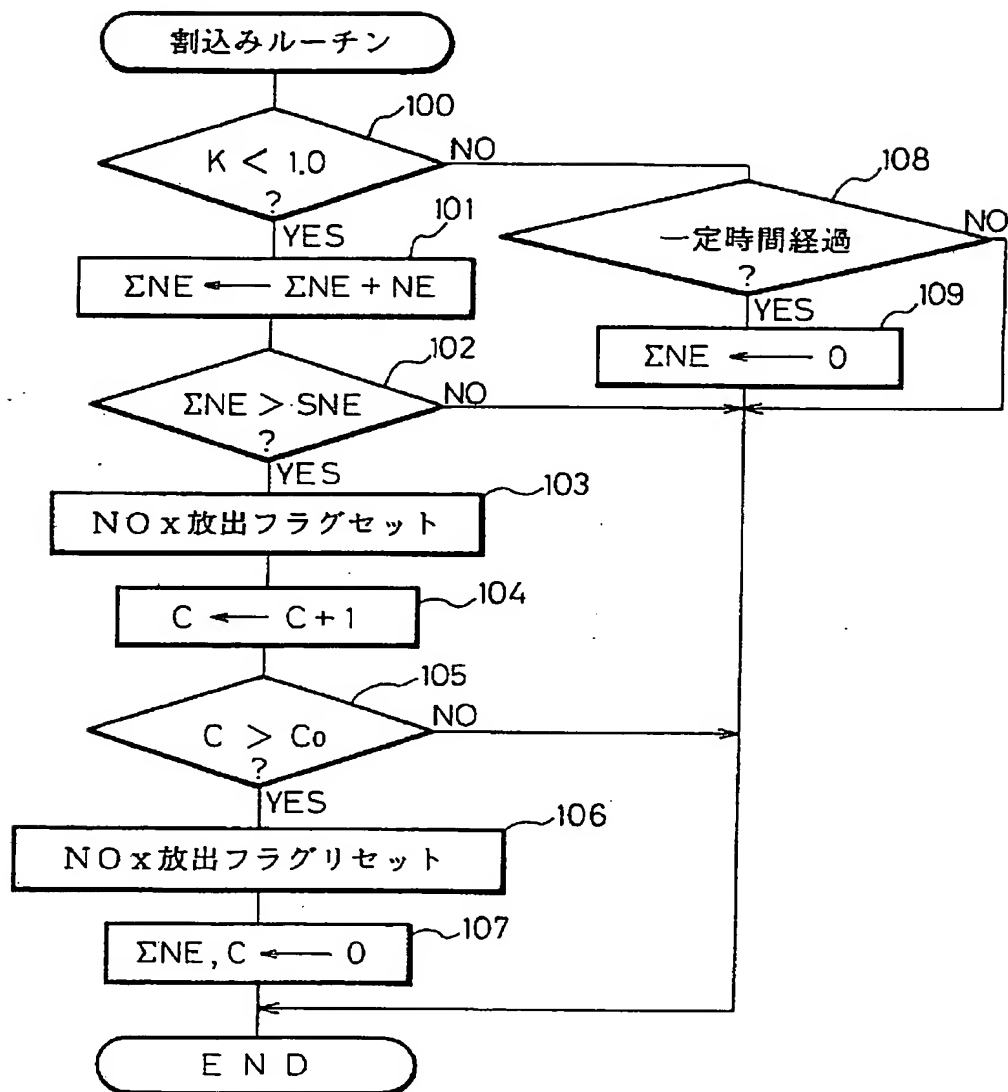


Fig.10

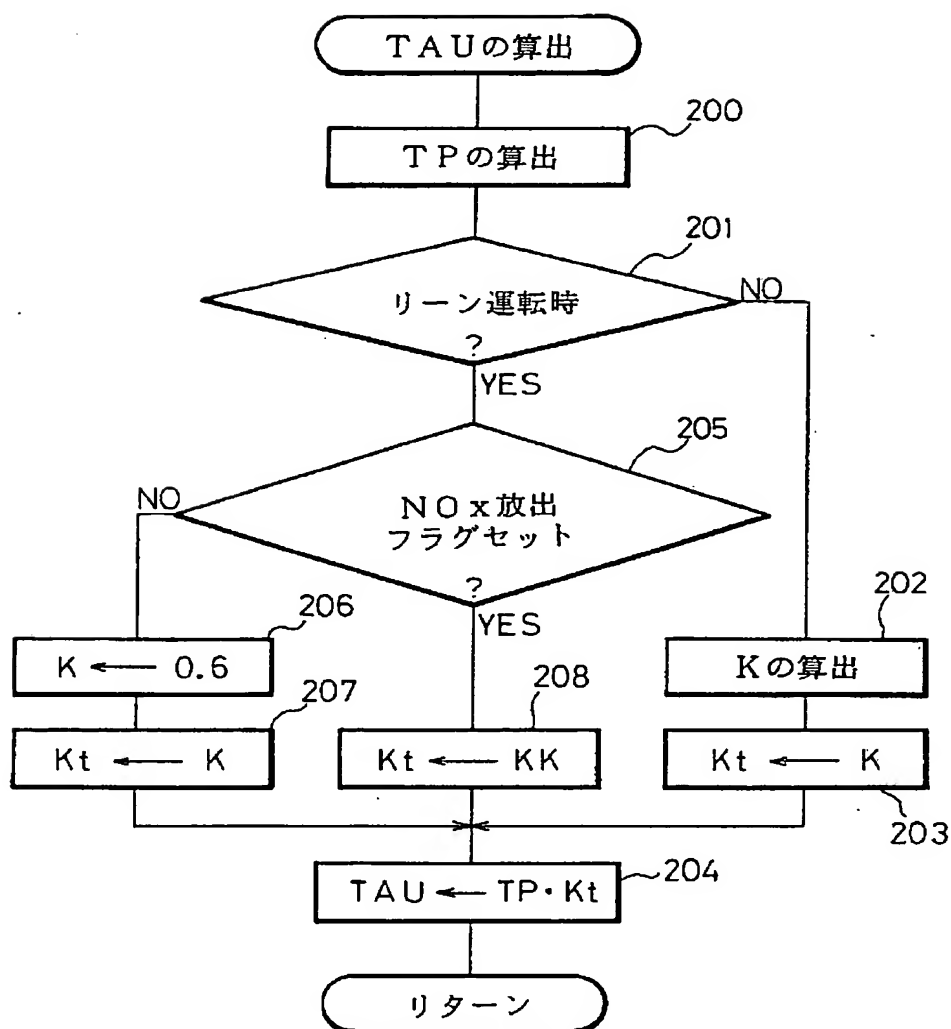


Fig.11

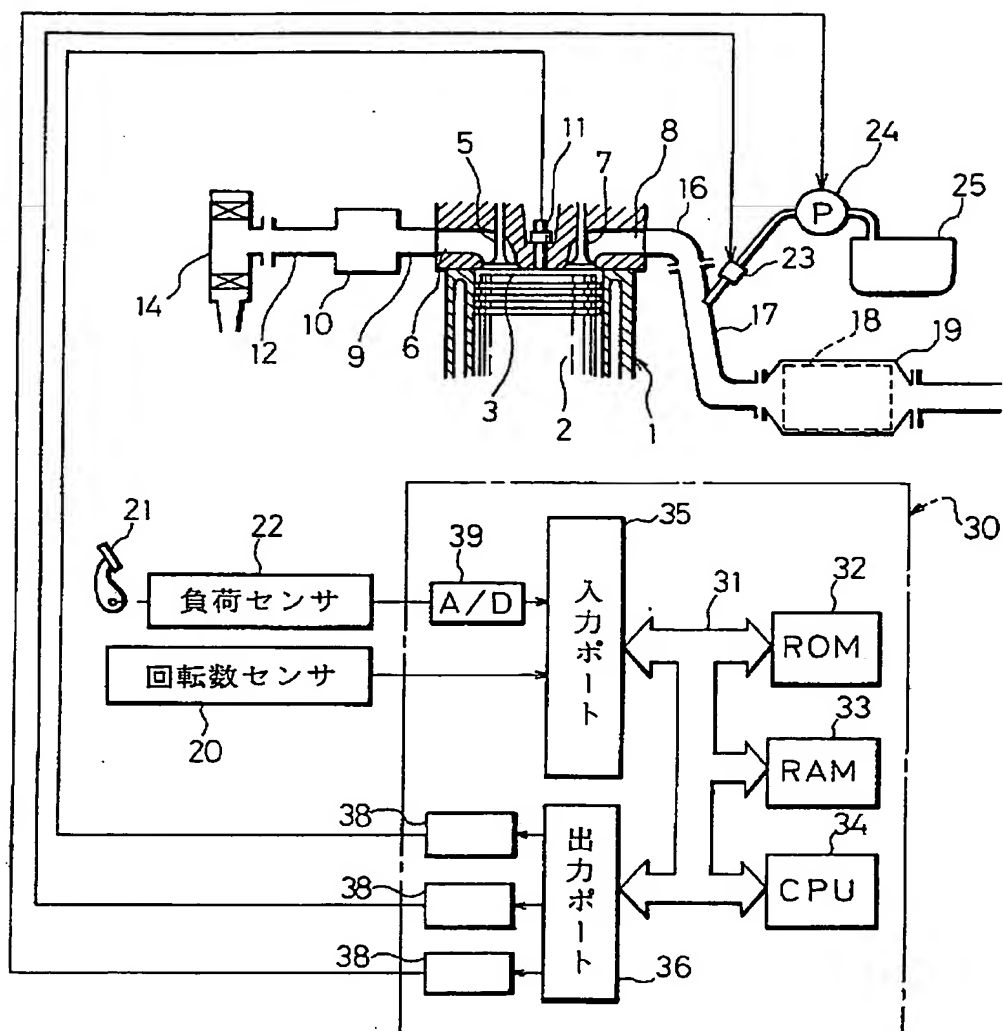
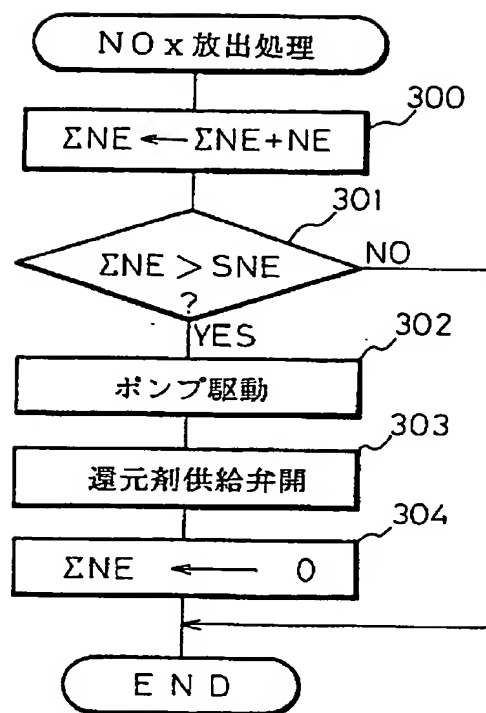


Fig.12



参照番号の説明

1 6 …排気マニホールド

1 7 …排気管

1 8 …NOx 吸収剤

1 9 …ケーシング

2 3 …還元剤供給弁

2 4 …供給ポンプ

2 5 …還元剤タンク

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP92/01710

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int. Cl ⁵ B01D53/34, B01J23/58, F01N3/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int. Cl ⁵ B01D53/34, 53/36, B01J23/58, F01N3/10, 3/18, 3/20, 3/24, 3/28		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1991		
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1991		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 3-207451 (Riken Corp.), September 10, 1991 (10. 09. 91), Claim & US, A, 5075274	1-5
P	JP, A, 4-284824 (Toyota Motor Corp.), October 9, 1992 (09. 10. 92), Table 1, page 3 (Family: none)	1-5
A	JP, A, 60-54730 (Nissan Motor Co., Ltd.), March 29, 1985 (29. 03. 85), Claim (Family: none)	4
A	JP, A, 59-188053 (Toyota Motor Corp., Nippondenso Co., Ltd.), October 25, 1984 (25. 10. 84), Claim (Family: none)	15
A	JP, A, 1-134020 (Nippon Denshi Kiki K.K.), May 26, 1989 (26. 05. 89), Claim (Family: none)	15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search February 24, 1993 (24. 02. 93)		Date of mailing of the international search report March 16, 1993 (16. 03. 93)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁵ B01D53/34, B01J23/58, F01N3/10		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁵ B01D53/34, 53/36, B01J23/58, F01N3/10, 3/18, 3/20, 3/24, 3/28		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1991年		
日本国公開実用新案公報 1971-1991年		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, A. 3-207451 (株式会社 リケン) 10. 9月. 1991 (10. 09. 91), 特許請求の範囲 & US, A. 5075274	1-5
P	JP, A. 4-284824 (トヨタ自動車株式会社) 9. 10月. 1992 (09. 10. 92) 第3頁表1 (ファミリーなし)	1-5
A	JP, A. 60-54730 (日産自動車株式会社),	4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日、若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日以後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
24. 02. 93	16.03.93	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 野田直人	4 D 6 9 5 3
電話番号 03-3581-1101 内線		3422

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP

92/01710

C (続き)。 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	29. 3月. 1985 (29. 03. 85) 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	
A	JP, A, 59-188053 (トヨタ自動車株式会社, 日本電 装株式会社), 25. 10月. 1984 (25. 10. 84), 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	15
A	JP, A, 1-134020 (日本電子機器株式会社), 26. 5月. 1989 (26. 05. 89), 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	15